

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LYON

(Mention Sciences)

par

JEANNE CONDAMIN

PREMIERE THESE

Essai de mise au point
d'une Méthode d'Analyse Quantitative,
par Spectrographie, de Monnaies Anciennes

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 Mai 1954
devant la Commission d'examen

Président : M. DEJARDIN

Examineurs : MM. AUMERAS
JANIN
RICARD

T H E S E S

présentées

à la Faculté des Sciences de LYON

pour obtenir

le titre de Docteur de l'Université de LYON

(mention Sciences)

par

Jeanne CONDAMIN

1ère THESE : Essai de mise au point d'une méthode d'analyse quantitative
par spectrographie, de monnaies anciennes

2ème THESE : Propositions données par la Faculté

soutenues le 14 Mai 1954 devant la Commission d'examen:

Président : M. DEJARDIN

Examineurs : MM. AUMERAS
JANIN
RICARD



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs Honoraires

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY
MEUNIER

SIRE
FROMAGEOT
LOCQUIN
De LARAMBERGUE

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	KÜHNER	Botanique
DOUIN	Botanique	COURTY	Chimie - Physique
SOLLAUD	Zoologie	AUMERAS	Chimie
DEJARDIN	Physique générale	COLONGE	Chimie
EYRAUD	Calcul différentiel et intégral	MALECOT	Mécanique rationnelle
THIBAUD	Physique atomique	PÂRIS	Chimie minérale
THORAL	Géologie	MENTZER	Chimie biologique
DOEUVRE	Chimie organique	BERNARD	Physique
CORDIER	Physiologie	VIRET	Géologie
PRETTRE	Chimie industrielle	JANIN	Physique

Maître de Conférence Honoraire

M. MOURIER des GAYETS

Maîtres de Conférences

MM. MOUSSA	Physique	CUEILLERON	Chimie
NIGON	Zoologie	SCHNELL	Botanique
WAUTIER	Zoologie	BOUTILLIER	Minéralogie
BRACONNIER	Mathématiques		

Chargés de Cours Complémentaires

MM. DUFAY	Astronomie et Physique supérieure	GAUTHIER J.	Chimie
PIERRON	Chimie	STRIFFLING	Météorologie
GARRIGUES	Botanique	PELIETIER	Géologie
Mme FIASSON	Zoologie	MAZENOT	Géologie
MM. GAUTRIER H.	Géologie	MURET	Botanique
MESNARD	Physique	FIASSON	Zoologie
PENNANEAC'H	Mathématiques	TRANCHAT	Physique

Secrétaire

M. ROUX

A mes Parents.

A mon Maître :

- Monsieur R. RICARD

Professeur à la Faculté Catholique des Sciences
de LYON.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de la Faculté Catholique des Sciences de LYON, sous la direction de Monsieur RICARD.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon Maître mes vifs remerciements et toute ma reconnaissance. Il a bien voulu m'initier à la spectrographie et guider mon travail avec beaucoup de bienveillance en me faisant profiter largement de ses conseils.

Je prie Monsieur le Professeur DEJARDIN qui a bien voulu accepter de présider mon jury de thèse et qui m'a encouragée dans mon travail, d'agréer mes remerciements et l'expression de mon profond respect.

Je prie aussi Monsieur le Professeur AUMERAS et Monsieur le Professeur JANIN qui ont bien voulu faire partie de mon jury de thèse d'accepter mes remerciements,



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552307_0092

ESSAI DE MISE AU POINT D'UNE METHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE
PAR SPECTROGRAPHIE DE MONNAIES ANCIENNES

I - OBJET DU TRAVAIL

Ce travail a pour but un essai de mise au point d'une méthode d'analyse quantitative de pièces de monnaies anciennes.

Pour l'historien, il est extrêmement intéressant de connaître la composition des monnaies et le taux des métaux précieux contenus dans ces pièces. Ce taux n'est-il pas en effet le reflet de l'état économique d'une époque donnée? - Or d'après Mr Paul NASTER, bibliothécaire au Cabinet des Médailles de la Bibliothèque Nationale de Belgique, aucun document écrit antique ne stipule quel devait être l'aloï des monnaies.

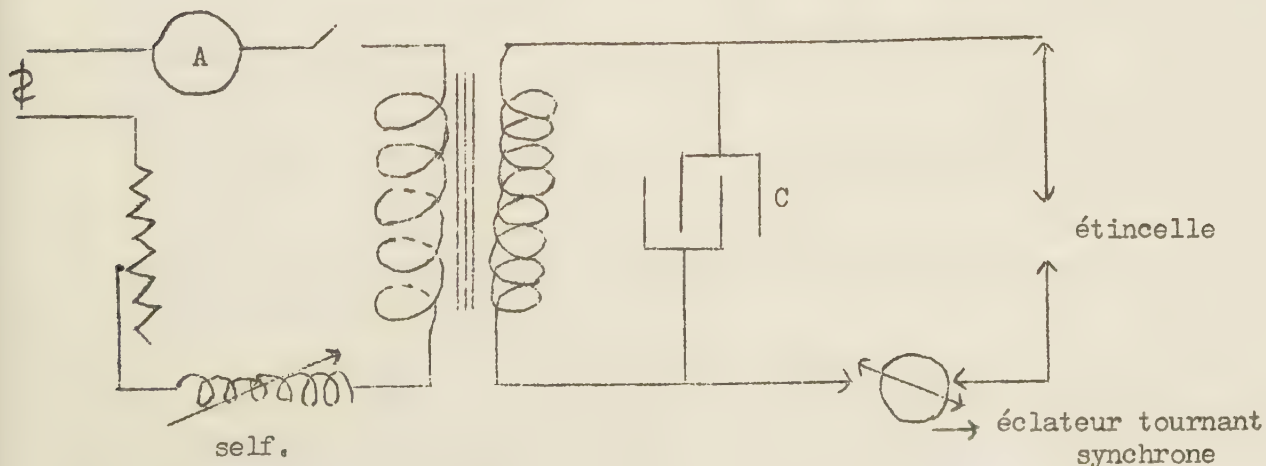
Mais ces pièces qui, souvent sont des échantillons rares et appartiennent à des Musées, ne peuvent supporter que des analyses respectant leur intégrité. Une méthode spectrographique utilisant le spectre d'étincelle paraît spécialement indiquée. En effet, dans le cas de l'étincelle, les électrodes sont portées à une température peu élevée et très inférieure à la température de fusion des métaux susceptibles de se trouver dans les monnaies.

Un étincelage de plusieurs heures sur une pièce de 10 francs française de 1933, a laissé cette pièce pratiquement inaltérée.

II - DISPOSITIF UTILISE

A - DISPOSITIF ELECTRIQUE -

Le montage suivant a été réalisé :



L'étincelle est produite par la décharge disruptive à haute tension du condensateur C entre deux électrodes. La haute différence du potentiel favorise l'ionisation des atomes des électrodes. Les atomes ionisés donnent leur spectre superposé à celui des atomes neutres et l'on obtient ainsi les spectres d'étincelle et d'arc des constituants des électrodes. L'électrode inférieure est formée par la face plane d'un étalon ou de la pièce à analyser. La contre-électrode est, soit une électrode de graphite pur (Carbone Lorraine) taillée en cône avec un angle très ouvert (ordre de 120°), soit une électrode de métal certainement non contenu dans les pièces à analyser (Al).

La distance explosive entre les électrodes est réglée par une cale en verre, d'une épaisseur de 3 mm.

La capacité du condensateur est de $\frac{1}{100} \mu\text{F}$.

Pour fixer le nombre de décharges intervenant par seconde, la tension disruptive dépendant de facteurs variables : surface des électrodes, état d'humidité et d'ionisation de l'air, etc..., on intercale dans le circuit de décharge un éclateur tournant synchrone, comportant des électrodes mobiles qui permettent à une étincelle auxiliaire d'éclater, chaque fois qu'elles se trouvent en regard d'électrodes fixes. La distance séparant électrode fixe et électrode mobile est de l'ordre du mm. Par tâtonnement, on cale le rotor de l'éclateur de manière à ce que les électrodes soient en regard au moment où le condensateur est chargé au maximum.

B - DISPOSITIF OPTIQUE -

On utilise un spectrographe à prisme, à optique de quartz, permettant de photographier les radiations comprises entre 4000 et 2100 Å, mais la mise au point pour la partie centrale de la plaque ne pourra être réalisée que pour une région ne dépassant guère 400 Å.

L'éclairement de la fente du spectrographe a été réalisé suivant une méthode mise au point par MM. RICARD et PARISOT (1). On utilise une des focales d'un miroir sphérique, que l'on met au point sur la fente du spectrographe. L'angle d'incidence moyen est grand: 45°. Le montage réalisé est le suivant:

Miroir sphérique aluminé - Distance focale 30 cm - Diamètre 40 mm

Distance source-miroir 55 cm

Distance miroir-fente 32 cm

Prisme angle au sommet 60°

Lentille collimatrice et objectif de chambre: lentilles simples en quartz $f_D = 60$ cm

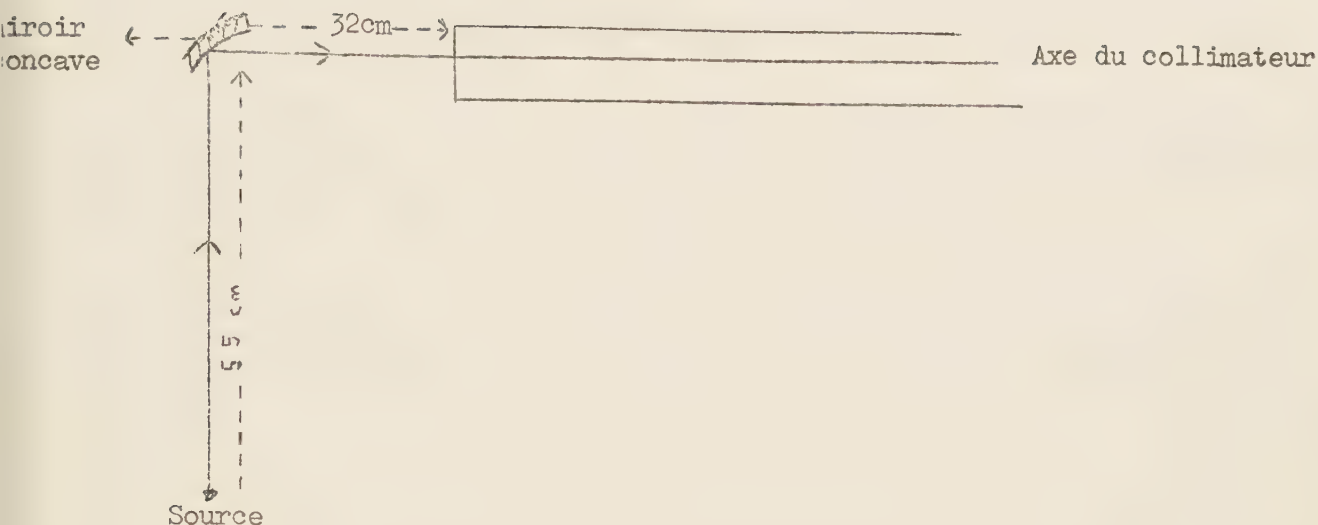
Ouverture de la fente 5/100 mm

Tirage de la chambre photographique: au début 111,5 mm, puis 113 mm

Orientation de la plaque: 65°5.

On met au point, une fois pour toutes, la focale verticale du miroir sphérique par la fente. Il a été vérifié par MM. RICARD et PARISOT que l'éclairement de la fente est uniforme pour des radiations de longueurs d'onde différentes, or ceci est indispensable en analyse quantitative lorsqu'on utilise un secteur tournant, ce qui sera le cas.

Vue schématique en plan



Voici les raisons pour lesquelles M. RICARD a choisi un tel éclairage de la fente.

"En analyse quantitative, il est indispensable d'obtenir un éclairage uniforme de la fente, on y parvient généralement en plaçant la lentille auxiliaire le plus près possible de la fente et en choisissant pour la source une position telle que son image se forme sensiblement dans le plan du prisme. Il est évident que la fente joue alors un rôle de diaphragme et que le centrage de la source doit être parfaitement rigoureux, l'éclairage du prisme et celui de l'objectif de chambre variant très rapidement lorsque la source se déplace latéralement, de part et d'autre de la position optima.

La lentille auxiliaire est généralement une lentille en quartz, non achromatique. Il en résulte que les images de la source correspondant aux diverses radiations monochromatiques se forment à des distances différentes, même en alignant rigoureusement source et lentille auxiliaire, l'éclairage de l'objectif de chambre varie notablement en fonction de la longueur d'onde; un déplacement même très faible de la source entraîne des variations d'éclairage, inégales pour des radiations de longueurs d'onde différentes. Ajoutons que pour permettre l'emploi du secteur tournant (de plus en plus fréquent), il faut éloigner la lentille auxiliaire de la fente, ce qui entraîne une perturbation supplémentaire, puisqu'on s'éloigne des conditions théoriques. Il semble que la réalisation d'une optique achromatique présenterait le plus grand intérêt.

Une solution partielle, économique, est possible en remplaçant la lentille auxiliaire par un miroir sphérique. Mais alors il devient impossible géométriquement de former l'image de la source dans le plan du prisme. L'emploi du secteur tournant est impossible.

Mais on peut abandonner la solution classique et renoncer à la formation d'une image quelconque. On utilise alors l'une des focales du miroir

sphérique que l'on met au point sur la fente du spectrographe. L'emploi du secteur tournant est alors très facile, on obtient des spectres nettement meilleurs qu'avec l'emploi d'une lentille auxiliaire simple en quartz.

Devant la fente, tourne un secteur à échelons. Ce secteur permet de fractionner un spectre en différentes parties correspondant à des temps de pose différents. Chaque temps de pose est déterminé par un échelon du secteur. Les temps d'exposition varient en progression géométrique.

Au cours du travail, deux secteurs ont été successivement utilisés; l'un à 6 échelons, tels que la raison de la progression est 2,51, entraîné par un moteur alimenté en courant continu; l'autre à 4 échelons, raison de la progression 2, entraîné par un moteur synchrone alimenté par le courant alternatif du secteur.

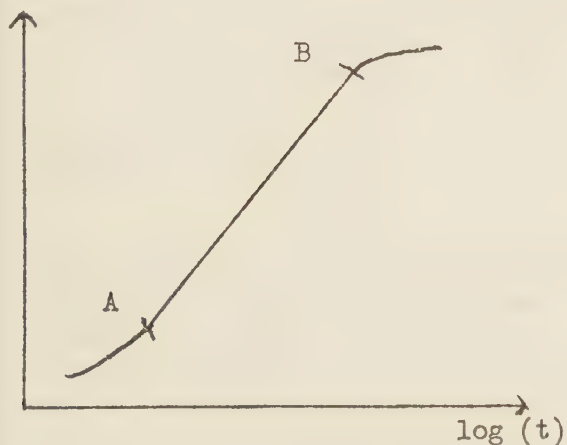
III - EXPOSE DE LA METHODE

La méthode de l'analyse envisagée est la suivante :

1°/ Analyse qualitative des pièces précédant toute analyse quantitative.

2°/ Analyse quantitative pour les pièces contenant uniquement de l'argent et du cuivre.

$d = f(\log t)$



La méthode utilisée est la méthode des paires de raies homologues.

Une émulsion photographique recevant une intensité lumineuse $I = Cte$ pendant un temps t variable, possède après un traitement déterminé, une densité optique d , fonction de $(\log t)$. Nous considérerons toujours des densités optiques correspondant aux parties rectilignes AB des courbes $d = f(\log t)$.

La densité optique est le logarithme décimal de l'opacité. L'opacité est égale à $\frac{\varphi_0}{\varphi}$, φ_0 étant le flux lumineux maximum qui traverse une partie non exposée, mais développée de l'émulsion, très proche de la raie dont on veut mesurer l'intensité, φ est le flux qui traverse la partie la plus

noire de la raie. Les mesures de densité optiques ont été faites au microdensimètre Huet. Les flux φ_0 et φ sont proportionnels aux déviations D_0 et D du spot du galvanomètre. Pour un flux transmis nul, le spot est au zéro. Nous avons : $d = \log \frac{D_0}{D}$.

Si I est l'intensité d'une radiation, t le temps d'exposition :

$d = \gamma \log It^p + C$ γ et C sont deux constants dépendant de l'émulsion. Or entre 2000 Å et 4000 Å, ces constants sont pratiquement les mêmes pour les différentes longueurs d'onde.

P = coefficient de Schwarzschild.

$$0,8 \leq p \leq 1$$

Si nous avons en présence deux éléments A et B de concentration C_A et C_B , émettant le premier une raie d'intensité constante I_A pendant un temps t , le deuxième une raie d'intensité constante I_B pendant un temps t' , nous avons :

$$d_A = \gamma \log I_A t^P + C$$

$$d_B = \gamma \log I_B t'^P + C$$

$$\text{Si } d_A = d_B \quad \log I_A t^P = \log I_B t'^P$$

$$\log \frac{I_A}{I_B} = P (\log t' - \log t)$$

$$\frac{1}{P} \log \frac{I_A}{I_B} = \log t' - \log t = \Delta \xi = \text{différence d'efficacité entre les raies A et B}$$

$$\text{Or } I_A = f(C_A) \quad I_B = f'(C_B) \quad \text{D'où } \Delta \xi = F(C_A, C_B)$$

Pratiquement, en présence d'un échantillon Ag-Cu, nous prendrons des clichés avec le secteur tournant. Nous représenterons graphiquement la densité optique d'une raie de Cu en fonction du logarithme du temps d'exposition. Nous ferons de même pour une raie de l'argent prise sur le même cliché et nous plaçant dans les parties rectilignes des courbes, sensiblement parallèles, nous mesurerons $\Delta \xi$ pour une densité donnée d , d étant la même pour la raie du Cuivre et pour celle de l'argent. Nous compterons $\Delta \xi$ positivement lorsque la raie de l'argent sera plus intense que celle du cuivre, négativement dans le cas contraire.

Exemple - GRAPHIQUE I.

En abscisse, on porte des longueurs proportionnelles aux logarithmes des temps d'exposition. Les points correspondant à ces logarithmes sont équidistants puisque les temps sont en progression géométrique. En ordonnée, on porte les densités optiques.

Pour une densité 0,9 $\Delta \xi = -0,32$.

Opérant avec des alliages Ag - Cu titrés, nous pourrions tracer une courbe expérimentale donnant $\Delta \xi$ en fonction du logarithme de la concentration en Argent ou en fonction de $\log \frac{C_{Ag}}{C_{Cu}}$. Les étalons utilisés seront des pièces de

monnaie titrées par analyse chimique. Il serait évidemment plus rationnel de se servir d'étalons très homogènes, à surface parfaitement plane, mais devant la difficulté à réaliser ou à se procurer de tels étalons, on s'est arrêté à l'utilisation des pièces.

Pour établir cette courbe expérimentale, il faut :

- 1°/ Choisir convenablement la raie du cuivre et la raie de l'argent à comparer, les raies devant :

a) être de même nature: raies d'arc, ou d'étincelle.

b) assez voisines dans le spectre pour que les caractéristiques de l'émulsion puissent être considérées comme identiques pour ces deux longueurs d'onde. (Cela se trouve réalisé pour les longueurs d'onde des raies de la région mesurable).

c) avoir des intensités comparables et telles que pour des taux assez différents, elles donnent au moins trois points dans la partie rectiligne des courbes.

d) avoir des potentiels d'excitation très proches l'un de l'autre, afin qu'elles réagissent semblablement à des variations d'excitation.

e) ne pas présenter d'interférences avec d'autres raies du cuivre ou de l'argent ou des raies de métaux susceptibles de se trouver à l'état de traces dans les pièces.

2°/ Choisir une vitesse convenable pour le secteur tournant: vitesse très grande - ici plus de 1200 tours/minute - au-dessous d'une fréquence critique (10 par seconde pour U.V. (2) et (3). Il se produit un effet d'intermittence, cause d'écarts dans la réponse de l'émulsion.

3°/ S'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus. Pour cela, il faudra utiliser une technique opératoire rigoureusement identique d'une fois à l'autre et prendre plusieurs clichés de chaque échantillon.

La plaque photographique elle-même peut être un facteur de non-reproductibilité. Des essais faits par M. RICARD, professeur à la Faculté Catholique des Sciences de Lyon, le montrent. Une même plaque photographique éclairée uniformément sur toute son étendue, présente une densité optique variable avec les régions considérées.- Des mesures faites sur une plaque divisée en carrés de 1 cm de côté ont montré que la densité optique mesurée au centre des carrés varie de 0,43 à 0,54.- La densité est surtout variable sur les bords de la plaque.

IV - ESSAIS ET RESULTATS

Plaques utilisées - Guilleminot - Spectroguil U.V. lentes. 9 x 18 cm.

Révélateur	(Eau distillée	1000 cm ³
	(Sulfite de sodium anhydre	50 g
	(Métol	3 g
	(Carbonate de sodium sec	50 g
	(Hydroquinone	10 g
	(Bromure de potassium	1 g
Fixateur	(Eau distillée	1000 cm ³
	(Hyposulfite	200 g
	(Chlorure d'ammonium	100 g
	(Bisulfite de sodium	30 cm ³

Durée du développement: 3 minutes - Agitation du bain pendant le développement, afin de rendre le bain le plus homogène possible sur toute la surface de l'émulsion.

Durée du bain de fixage: 10 minutes
Lavage à l'eau courante: 30 minutes.

1 - Essais Préliminaires.

Les pièces à analyser étant des pièces de monnaie, on a enregistré les spectres des métaux susceptibles de se trouver dans ces pièces, afin que l'analyse qualitative soit facilitée par la comparaison des spectres des pièces avec ceux des différents métaux. Les spectres enregistrés ont été ceux de Cu, Zn, Sn, Pb, purs; Ag + Cu, alliage de 95% Ag, 5% Cu - Contre-électrode de graphite. Sur chaque plaque a été enregistré le spectre du Cuivre qui a servi de spectre de référence.

Toutes les raies des différents spectres ont été repérées et leurs longueurs d'onde notées, sauf pour les raies trop faibles ou se trouvant sur les bords de la plaque, qui manquent de netteté.

On s'est servi pour cela de l'atlas de raies de Gatterer et Junkes et des tables de longueurs d'onde de Harrison.

Les raies de C : λ 2478,573 2509,110 2512,03 2836,710
2837,602 fournies par le graphite, ont été repérées ainsi que les raies de l'air λ 3318,87 3440,40 (oxygène).

Un spectre d'Al avec contre-électrode d'Al a également été enregistré, car l'utilisation d'une contre-électrode en Al est envisagée. A noter dans Al utilisé, la présence du Mg révélée par les raies: 2795,53 et 2802,695.

Ces essais préliminaires étant faits, on a pris une pièce de monnaie française de 10 f 1933 - Alliage Ag-Cu titre en Ag 630‰ environ, afin :

- a) de choisir les raies devant être comparées,
- b) de fixer le temps de pose,
- c) d'étudier la reproductibilité des résultats.

Le choix des raies se révèle assez difficile à cause du petit intervalle - 400 Å) dans lequel la mise au point des raies est suffisante pour que l'on en puisse mesurer la densité, à cause de la pauvreté relative du spectre de Cu dans la région 2400-3000 Å et à cause des interférences gênantes.

Ainsi le couple : Cu 2824,369 a dû être abandonné, à cause de la présence
Ag 2815,54 d'une raie Ag à 2824,370.

On envisage de mesurer Ag I 3382,891 et Cu I 3273,962 - Ce sont deux raies d'arc auxquelles Harrison donne pour intensités respectives 700 et 1500. La raie Ag 3280,683 est éliminée à cause de la présence d'une raie du Cuivre à 3280,685.

On envisage aussi : Cu 2544,802
Ag 2535,307 qui ont l'avantage d'être deux raies d'étincelle, très proches l'une de l'autre. Une raie Ag (2535,07) est bien portée dans les tables de Harrison (4), mais elle est signalée comme n'appar-

raissant que dans le tube à décharge. On néglige donc cette interférence possible et l'on verra plus loin que l'on a eu tort.

2 - 1er essai.

Pièce 1933 - Contre-électrode en graphite - Secteur tournant à 6 échelons -

Avant chaque cliché, on flambe les électrodes 30 secondes. Pour ce temps-là, l'intensité des raies en fonction du temps de flambage tend vers un palier.

Après chaque cliché, les électrodes sont soigneusement nettoyées.

On essaie un temps de pose de 3 minutes.

Les raies Ag I 3382,891

Cu I 3273,962 se révèlent trop intenses.

Si l'on trace les courbes donnant $d = f(\log t)$, on tombe dans la partie non rectiligne des courbes.

Les raies Ag II 2535,307

Cu II 2544,802 sont par contre trop faibles.

Nouvel essai - Temps de pose 1 minute $\frac{1}{2}$.

Les raies Ag 3382,891

Cu 3273,962 ont des intensités convenables.

On mesure $\Delta \xi$ pour $d = 1$ sur 3 spectres et l'on trouve :

- 0,29

- 0,30

- 0,31

On a essayé de réduire le temps de pose, l'analyse des pièces de monnaie étant en vue, il est intéressant de soumettre ces dernières à l'étincelage, un temps aussi réduit que possible, afin d'éviter les détériorations.

Pose : 1 minute.

$d = 1$ 4 clichés $\Delta \xi$: - 0,29 - 0,31 - 0,28 - 0,31

Les résultats paraissent reproductibles et si l'on compare ceux obtenus avec une durée de pose de 1 minute $\frac{1}{2}$ et ceux obtenus avec une pose de 1 minute, $\Delta \xi$ est du même ordre, ce qui conduit à penser qu'une variation de l'ordre de quelques secondes dans le temps de pose, n'amènerait pas d'erreurs sérieuses.

Pour mesurer Cu II 2544,802 et Ag II 2535,307, un temps de pose de 4 minutes se révèle nécessaire.

On adopte, bien que cela demande un temps de pose un peu long, les raies Ag II 2535,307, Cu II 2544,802 car les raies Ag I 3382,89 et Cu I 3273,962 bien qu'apparaissant dans l'étincelle, sont des raies d'arc et sont signalées dans les tables comme susceptibles de renversement; or effectivement,

sur l'un des spectres, la raie de l'argent est renversée, ce qui est un gros inconvénient pour la mesure de l'intensité.

Ag 2535,307 et Cu 3544,802 correspondent à des potentiels d'excitation suivants:

Ag II 2535,307 5,06 volts au-dessus du potentiel de première ionisation
qui est : 7,54 volts.

Cu II 2544,802 13,33 volts au-dessus du potentiel de première ionisation
qui est : 7,68 volts.

Effet d'une self sur le secondaire

3 spectres ont été enregistrés avec introduction d'une self sur le circuit du secondaire.

- 1 - Pose 4 minutes sans self,
- 2 - Pose 4 minutes avec self,
- 3 - Pose 2 minutes avec self.

La self a eu pour effet de diminuer l'intensité des raies. Avec deux minutes de pose, les raies ne sont pas mesurables. Avec quatre minutes, le cuivre ne présente que deux échelons mesurables, ce qui est insuffisant. La self est abandonnée et on conserve un temps de pose de quatre minutes.

3 - Essais sans éclateur tournant synchrone.

Les essais suivants sont faits avec des pièces anciennes à taux d'argent connu par analyse chimique.

Les pièces utilisées sont:

<u>Ateliers</u>	<u>Titre en argent</u>
Rome	325 ‰
Alexandrie	443 ‰
Rome	530 ‰
Alexandrie	642 ‰
Lyon	805 ‰

L'analyse qualitative spectrale n'a révélé que deux éléments Ag - Cu:
3 spectres de chaque pièce ont été enregistrés.

$\Delta \xi$ a été pour $d = 0,9$
Secteur 6 échelons
 $I = 3,5 \text{ A}$ sur le primaire.

Taux ‰ Ag	$\Delta \xi$
325	- 0,80 - 0,91 (a) - 0,75
443	- 0,30 - 0,31 (a) - 0,08
530	- 0,08 - 0,06
642	- 0,24 - 0,09 (a) - 0,25
805	+ 0,30 + 0,36 + 0,39

Pas d'utilisation d'éclateur
tournant synchrone

(a) Les trois valeurs obtenues
pour $\Delta \xi$ sont trop diffé-
rentes.

On note : une reproductibilité mauvaise. Les résultats correspondants à
642 ‰ paraissent aberrants.

On peut incriminer :

a) la présence de figurines sur les pièces, d'où variation de la distance
explosive.

b) usure du carbone durant la pose un peu longue, d'où également varia-
tion de la distance explosive.

c) un transport important de graphite sur la pièce, d'où modification de
la nature des électrodes.

d) La non homogénéité des alliages.

e) la non constance de la vitesse de rotation du secteur tournant utili-
sant un moteur alimenté par continu fourni par un redresseur et soumis aux
variations de tension importantes dans le secteur ($\pm 10\%$). Certains effets
stroboscopiques sont à craindre.

Devant les résultats anormaux fournis par la pièce 642 ‰, on a
enregistré les spectres de deux nouvelles pièces.

Rome	617 ‰
$\Delta \xi$	- 0,15 + 0,01 + 0,24

Lyon	737 ‰
$\Delta \xi$	+ 0,31 + 0,36 + 0,37

De nouveau, résultats très mauvais avec la pièce à 617 ‰.

On va essayer de modifier les facteurs signalés précédemment comme susceptibles d'apporter des perturbations :

a) Afin d'étudier l'influence des figurines, on a recommencé les essais dans les mêmes conditions, avec des mélanges pulvérulents Ag-Cu mis en pastilles à la presse et frittés au four électrique pendant une heure à la température de 700°.

On a réalisé les mélanges suivants :

Mélange n°	Ag ‰	Cu ‰
1	350	650
2	500	500
3	600	400
4	625	375

Résultats :

Taux Ag ‰	$\Delta \xi$
350	- 0,75
	- 0,80
	- 0,88
500	- 0,54
	- 0,52
	- 0,52
600	- 0,01
	- 0,04
	- 0,12
625	- 0,06
	+ 0,07

On se heurte de nouveau à des résultats mauvais pour les taux 600 ‰ - 625 ‰ - Que se passe-t-il pour ces taux voisins de 600 ‰ ?

D'autre part, si l'on compare les résultats pour les taux 500 ‰ (mélange 2), 530 ‰ (pièce Rome), ils ne sont pas concordants, alors qu'ils le sont pour les taux 325 ‰ (pièce Rome).

Il est probable que les mélanges, bien que frittés, restent très hétérogènes. D'autre part, on a remarqué durant la prise d'un cliché, que de

petites étincelles prenaient parfois naissance entre le support du cuivre et la pièce, ce qui aurait pour effet d'augmenter l'intensité de la raie du cuivre. Pour éliminer cet inconvénient, on a rigoureusement supprimé, par polissage, les petites aspérités se trouvant sur le support et une petite lamelle d'Aluminium dépassant le support de 2 mm, a été placée.

b) Pour éliminer l'inconvénient : usure du graphite et transport de carbone sur la pièce, de nouveaux essais sont tentés avec la pièce Ag-Cu 1933 et une contre-électrode en Aluminium taillée en pointe.

Une raie d'Al est prise comme raie de référence.

On compare l'intensité des raies Ag 2535,307; Cu 2544,802; Al 2631,553. - Cette raie d'Al est choisie, car il n'y a pas d'interférences à craindre avec les raies de Cu et Ag et c'est une raie d'étincelle, alors que les raies Al 2652,489 et Al 2660,393 sont des raies d'arc.

$\Delta \epsilon$ entre les raies Ag et Al d'une part, Cu et Al d'autre part, est mesuré sur 4 spectres :

$\Delta \epsilon$	Ag/Al	Cu/Al
	- 0,58	- 0,40
	- 0,01	- 0,21
	+ 0,14	- 0,20
	- 0,13	- 0,10

D'où résultats très mauvais..

Non reproductibilité.

De plus, les raies sont faibles, la partie rectiligne des courbes n'a été tracée qu'avec deux points, ce qui est insuffisant. Cette faible intensité des raies tient probablement, d'une part à l'angle trop aigu de l'électrode d'Al - ordre de 30° -, d'autre part, au fait que l'aluminium a un potentiel de première ionisation inférieur à celui de l'Argent et du Cuivre.

Potentiels en volts de première
ionisation
(5)

Al	5,96
Cu	7,68
Ag	7,54
C	11,22

On reviendra donc au graphite pour la contre-électrode.

Afin d'améliorer les résultats, on décide :

1°/ D'utiliser une étincelle commandée en intercalant un éclateur tournant synchrone dans le circuit de décharge.

2°/ De remplacer le secteur tournant, à 6 échelons, en Cuivre, un peu lourd, pas très bien équilibré, susceptible de vibrer, entraîné par un moteur alimenté en courant continu, sensible aux variations de tension par un secteur plus léger, en Al, à 4 échelons, entraîné par un moteur synchrone, alimenté par l'alternatif 115 V.

4 - Essais en utilisant un éclateur tournant synchrone.

L'intensité sur le primaire est réglée à 4,5 A.

On utilise le secteur à 4 échelons - raison 2 - ($\log 2 = 0,30$).

Le précédent avait 6 échelons - raison 2,52 ($\log 2,51 \neq 0,40$).

Aussi, jusqu'à maintenant, pour les courbes $d = f(\log t)$, on prenait pour unité d'abscisses 4 cm. On prendra maintenant 3 cm.

Les premiers essais faits avec l'éclateur tournant ne donnent pas de bons résultats au point de vue reproductibilité.

Il semble que les perturbations proviennent de la raie Ag 2535,307. D'un spectre à l'autre, l'intensité de la raie du cuivre reste à peu près constante, alors que celle de l'argent varie d'une façon importante.

On fait choix d'une autre raie de l'argent Ag II 2756,510. Les niveaux d'excitation pour Ag II 2756,510 et Cu II 2544,802 sont respectivement de :

Pour Ag II 2756,510 de 10,65 volts au-dessus du potentiel de première ionisation qui est de 7,54 volts.

Pour Cu II 2544,802 de 13,33 volts au-dessus du potentiel de première ionisation qui est de 7,68.

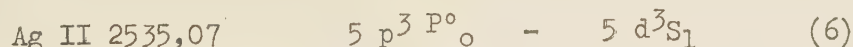
Si nous appelons Ag₁ la raie Ag 2756,510

Ag₂ la raie Ag 2535,307

nous obtenons avec la pièce 1933 :

Spectre	$\Delta \varepsilon$ Ag ₁ /Cu	$\Delta \varepsilon$ Ag ₂ /Cu	$\Delta \varepsilon$ Ag ₁ /Ag ₂
1	- 0,33	- 0,19	- 0,14
2	- 0,31	- 0,20	- 0,11
3	- 0,32	- 0,25	- 0,07
4	- 0,31	- 0,32	+ 0,01

Ces résultats paraissent concluants, c'est la raie Ag 2535,307 qui est en cause. D'ailleurs dans le n° 36- 1930 de "Physical Review", page 173 - H.A. BLAIR signale une vingtaine de lignes nouvelles de l'argent, repérées grâce au tube à décharge de Schüller. Parmi elles se trouvent :



c'est précisément la raie signalée par HARRISON. Cette raie doit très probablement apparaître d'une façon fugace dans l'étincelle. Elle n'est pas séparable, au microdensimètre utilisé de la raie Ag II 2535,307, et ainsi sa présence possible perturbe les mesures.

On abandonne la raie Ag 2535,307 et l'on adopte définitivement :

le couple $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag II } 2756,510 \\ \text{Cu II } 2544,802 \end{array} \right.$

Ces raies présentent l'inconvénient d'être situées à plus de 200 Å l'une de l'autre, mais dans la région accessible avec le spectrographe utilisé, il n'a pas été possible de trouver d'autres raies répondant aux conditions énoncées plus haut.

Après plusieurs clichés d'essai, il a fallu adopter un nouveau tirage de la chambre photographique : 113 mm, afin que les deux raies soient au point. On a pris 3 spectres de chaque échantillon - Les résultats se montrant reproductibles, on a utilisé $\Delta \xi$ moyen.

Voici les résultats obtenus :

I = 4,5 A	GRAPHIQUE II		Courbes n° 2 n° 3	
	Taux ‰	$\Delta \xi$ moyen	log C Ag	log $\frac{C \text{ Ag}}{C \text{ Cu}}$
	325	- 0,64	2,511	- 0,317
	420	- 0,48	2,623	- 0,140
	443	- 0,44	2,646	- 0,099
	530	- 0,39	2,724	+ 0,052
	630	- 0,31	2,799	+ 0,231
	725	+ 0,07	2,860	+ 0,421
	805	+ 0,36	2,905	+ 0,615

On note la cassure assez brusque de la courbe vers le taux 630 ‰, et l'on se propose d'obtenir de nouveaux points en prenant les spectres des pièces 617 ‰ - 642 ‰ : mais à ce moment l'éclateur tournant devient inutilisable, l'étincelle n'éclate plus ou éclate à des intervalles très irréguliers. Il y a eu usure et modifications de structure des électrodes de laiton en présence. De nouvelles électrodes en Cuivre sont essayées, mais elles s'usent et s'oxydent rapidement, le réglage en est très difficile et les mêmes ennuis mécaniques recommencent.

Après des séries d'essais infructueux, l'éclateur tournant est abandonné. On peut noter que sans éclateur :

- Les électrodes sont beaucoup plus chaudes.
- Le dépôt de carbone sur la pièce est beaucoup plus important et ceci est certainement un inconvénient grave.
- La reproductibilité est moins bonne.

A titre d'exemple, 6 clichés ont été pris avec le même échantillon:
3 avec éclateur - 3 sans éclateur

	Spectre	$\Delta \xi$
Avec éclateur :	1	- 0,10
	2	- 0,10
	3	- 0,11
Sans éclateur :	1	- 0,11
	2	- 0,15
	3	- 0,14

Néanmoins, il semble qu'en prenant systématiquement 3 spectres pour chaque échantillon et le $\Delta \xi$ moyen, on arrive à des résultats acceptables. Ainsi, en considérant une des pièces échantillons, coupée en deux et dont on peut constater, sur la tranche, l'inhomogénéité et en prenant trois clichés sur chacune des faces, on obtient :

	$\Delta \xi$	$\Delta \xi$ moyen
<u>Face 1</u>	- 0,15	- 0,10
	- 0,11	
	- 0,04	
<u>Face 2</u>	- 0,09	- 0,10
	- 0,12	
	- 0,10	

5 - Résultats (dernière série de mesures).

Dans le circuit, la bobine est remplacée par un transformateur, et un des rhéostats sur le circuit primaire est remplacé par une self dont le réglage est plus facile. L'intensité dans le primaire est fixée à 1,2 A et le secteur tournant à 4 échelons, tourne à une vitesse supérieure à 1.200 tours par minute.

Flambage 30 secondes - Pose 4 minutes - I = 1,2 A.

Voici les résultats obtenus :

GRAPHIQUE III

Courbes n° 4 et n° 5.

Taux Ag ‰	$\Delta \xi$ moyen	log C Ag	$\log \frac{C \text{ Ag}}{C \text{ Cu}}$	I = 1,2 A.
325	- 0,70	2,511	- 0,318	
420	- 0,44	2,623	- 0,140	
443	- 0,33	2,646	- 0,099	
495	- 0,10	2,694	- 0,009	
Raies étrangères				
530	- 0,17	2,724	+ 0,052	
617	- 0,13	2,790	+ 0,207	
630	- 0,11	2,799	+ 0,231	
642	- 0,12	2,807	+ 0,251	
709 (inventaire 26)	+ 0,24	2,850	+ 0,387	
Raies étrangères				
709 (inventaire 54)	+ 0,21	2,850	+ 0,387	
737	+ 0,27	2,867	+ 0,448	
800	+ 0,57	2,903	+ 0,602	
950	+ 0,69	2,977	+ 1,279	

La pièce 495 ‰ donne un point hors de la courbe, mais cette pièce présente des raies étrangères, par suite le taux de Cu est inférieur à 505 ‰, tout se passe comme si le taux de Ag était supérieur à 495 ‰. Il en est de même pour la pièce 709 ‰ (inventaire 26), qui possède quelques raies étrangères et qui donne $\Delta \xi = + 0,24$, alors que la pièce 709 ‰ (inventaire 54), presque uniquement en cuivre et en argent, donne $\Delta \xi = + 0,21$.

Pour les taux compris entre 530 ‰ et 642 ‰, $\Delta \xi$ varie très peu. Il sera donc difficile de doser les pièces ayant des taux de cet ordre. Puis brusquement $\Delta \xi$ croît rapidement pour les taux compris entre 642 et 800 ‰. - Tout se passe comme si, aux environs de 600 ‰, l'argent ne se volatilisait que difficilement. Il serait intéressant de voir de plus près ce qui se passe dans cette zone.

Si l'on calcule le titre en atomes d'argent pour 100 atomes, des pièces : 617 ‰ 630 ‰ 642 ‰, on trouve respectivement :

48,64 50,02 51,33.

C'est donc au moment où il y a sensiblement égalité entre le nombre des atomes d'argent et celui des atomes de cuivre, que la sensibilité de la méthode devient très mauvaise.

Titre en atomes d'argent pour 100 atomes d'alliage argent-cuivre

$$X = \frac{x \times 63,5}{108 - 44,5 x} \times 100$$

X = nombre d'atomes d'argent pour 100 atomes d'alliage

x = titre d'argent en gramme pour 1 gramme d'alliage

$\Delta \varepsilon$ = différence d'efficiences entre la raie de l'argent et celle du Cuivre.

x	X	$\Delta \varepsilon$
0,325	22,06	- 0,70
0,420	29,86	- 0,44
0,443	34,86	- 0,33
0,495	35,56	- 0,10 (a)
0,530	39,88	- 0,17
0,617	48,64	- 0,13
0,630	50,02	- 0,11
0,642	51,33	- 0,12
0,709 Inv. 26	58,89	+ 0,24 (a)
0,709 Inv. 54	58,89	+ 0,21
0,737	62,23	+ 0,27
0,800	70,16	+ 0,57
0,950	91,80	+ 0,69

GRAPHIQUE IV

(a) Présence de raies étrangères dans les spectres.

$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$ = rapport du nombre d'atomes d'argent et d'atomes de cuivre en présence.

Titre d'argent	$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$	$\Delta \varepsilon$
0,325	$\frac{22,06}{77,94}$	- 0,548	- 0,70
0,420	$\frac{29,86}{70,14}$	- 0,371	- 0,44
0,443	$\frac{34,86}{65,14}$	- 0,271	- 0,33
0,495	$\frac{35,56}{64,44}$	- 0,259	- 0,10 (a)

0,530	$\frac{39,88}{60,72}$	- 0,179	- 0,17
0,617	$\frac{48,64}{51,36}$	- 0,023	- 0,13
0,630	$\frac{50,02}{49,98}$	+ 0,0003	- 0,11
0,642	$\frac{51,33}{48,67}$	+ 0,023	- 0,12
0,709 Inv. 26	$\frac{58,89}{41,11}$	+ 0,156	+ 0,24 (a)
0,709 Inv. 54	$\frac{58,89}{41,11}$	+ 0,156	+ 0,21
0,737	$\frac{62,23}{37,77}$	+ 0,217	+ 0,27
0,800	$\frac{70,16}{29,84}$	+ 0,371	+ 0,57
0,950	$\frac{91,80}{8,2}$	1,050	+ 0,69

GRAPHIQUE V

(a) Présence de raies étrangères dans les spectres.

Si nous considérons les courbes correspondantes (Graphiques III, IV, V), nous remarquons une cassure très nette et un palier pour les taux compris entre 530 ‰ et 642 ‰ d'argent, tandis que R. BRECKPOT (7) signale que l'analyse des mélanges binaires d'oxyde niobique et tantalique a donné des courbes pratiquement linéaires entre 20% et 80% de niobium dans le mélange $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$. Ces courbes étant obtenues en portant $\Delta \epsilon$ en ordonnée et $\log \frac{N_{Nb}}{N_{Ta}}$ en abscisse.

REMARQUE

1 - ESSAI d'UNE METHODE DE TRANSFERT.

Au début de ce travail, on avait envisagé d'utiliser la méthode de transfert sur contre-électrode pour le dosage spectrographique des hautes teneurs, mise au point par F. MALAMAND, Ingénieur de Recherches à l'O.N.E.R.A. (8). Par la méthode ordinaire, on risque avec les hautes teneurs, de se heurter soit au manque de sensibilité des raies d'analyse dont la densité optique peut rester invariable à partir d'une certaine teneur, soit à une erreur absolue trop grande.

Voici la méthode de transfert exposée par F. MALAMAND dans le n° 32 de la Recherche aéronautique - Bulletin de l'O.N.E.R.A. - "On fait passer la décharge un certain temps entre la contre-électrode et l'échantillon à analyser, sans enregistrer le spectre; l'échantillon est alors remplacé par une

électrode à surface plane du même métal que la contre-électrode, la décharge a de nouveau lieu et l'on enregistre le spectre sur la plaque. Le spectre contient les raies du métal dont est constituée la contre-électrode, ainsi que les raies des métaux qui s'y sont déposés durant la première décharge. L'expérience montre que pour les alliages étudiés : Cr-Co Fe-Cr Fe-Ni Ni-Cr, le dépôt de métal ainsi formé sur la contre-électrode contient les composés de l'alliage dans les mêmes proportions que l'alliage lui-même".

Les avantages notés sont :

- augmentation de la sensibilité des raies d'analyse,
- diminution du fond spectral continu,
- diminution des interférences des raies, car cette véritable dilution de l'alliage amène un appauvrissement du spectre.

Des essais sont faits en vue de l'application de cette méthode à l'analyse des pièces.

- Essai de transfert Cuivre sur graphite -

L'électrode de graphique: Carbone-Lorraine, est taillée en cône avec un angle de 120°. La noirceur des raies étant une fonction croissante de la valeur de l'angle, l'électrode de cuivre a 1 cm de diamètre et sa surface est parfaitement plane.

Durée de la pose pendant le transfert : 30 secondes.

On remplace le cuivre par un morceau d'électrode de graphite, à surface plane. Enregistrement du spectre, pose: 3 mn. Seules les raies très intenses du cuivre : λ 3273,96 et 3247,35 apparaissent, mais elles sont à peine visibles.

On recommence, en effectuant le transfert successivement pendant: 1 mn - 3 mn - 5 mn. Les raies citées sont plus nettement visibles, mais ne sont pas mesurables.

Nouveaux essais, en se servant d'une contre-électrode d'Aluminium.

Il y a amélioration. - Pour des temps de pose identiques à ceux utilisés précédemment, les raies citées sont plus visibles que précédemment, mais les autres raies sont à peine décelables. La mesure des raies citées serait difficile et il faut penser que, avec les pièces, le taux du cuivre ne sera pas 100%.

Aussi cette méthode a-t-elle été abandonnée, mais il serait intéressant de la reprendre en modifiant le circuit électrique, de façon à avoir une étincelle plus intense, en particulier en augmentant la capacité du condensateur.

C O N C L U S I O N

Si l'on conserve la méthode utilisée dans ce travail, quelques remarques s'imposent.

1°/ Il faudrait établir la courbe d'étalonnage avec des échantillons titrés parfaitement homogènes; mais il sera difficile de s'en procurer.

2°/ Stabiliser les conditions électriques, et là, un éclateur tournant synchrone se révèle indispensable. Pour cet éclateur, il faudrait prendre les électrodes en tungstène-argent et non en cuivre ou laiton, car le cuivre s'oxyde. L'introduction d'une self sur le secondaire serait intéressante, en particulier pour diminuer le fond continu donné par les raies de l'azote et de l'oxygène - (heureusement dans la région étudiée, ce fond n'est pas très intense) - mais il faudrait modifier les autres conditions électriques, afin que la présence de la self n'oblige pas à augmenter la durée d'étincelage.

3°/ Etudier précisément ces conditions pour réduire le temps de pose, afin que les pièces ne soient soumises à l'étincelage qu'un temps aussi réduit que possible. On peut aussi envisager de faire jaillir l'étincelle sur la tranche, afin que s'il reste une petite marque, elle ne porte pas préjudice à la pièce.

4°/ On se heurtera toujours à la non-homogénéité des pièces anciennes. Pour obtenir un effet de moyenne, on peut envisager de donner un mouvement soit au support de la pièce, soit à la contre-électrode, afin que des points divers soient explorés par l'étincelle.

5°/ Certaines précautions opératoires sont à prendre. Ainsi, on a remarqué que si l'on prend plusieurs clichés sur une même plaque, la dernière donne des résultats souvent différents des précédents. Cela tient au fait que la plaque est généralement développée immédiatement après la prise du dernier cliché, alors qu'entre les autres poses, il y a le nettoyage, le taillage des électrodes, etc...

Or la densité obtenue varie légèrement avec le temps qui sépare l'exposition du développement - Effet Brush - Il faudrait donc laisser s'écouler un certain temps entre la prise du dernier cliché et le développement. Enfin, il aurait été bon de ne pas utiliser les bords supérieurs et inférieurs de la plaque, puisque la densité optique est assez variable.

6°/ Avec les pièces, la planéité des électrodes ne peut être réalisée, d'où réglage difficile de la distance explosive.

7°/ Les pièces anciennes contiennent toutes quelques éléments étrangers: Sn, Pb, Zn, etc..., impuretés contenues vraisemblablement dans les minerais. Or ces éléments interviennent d'une part en apportant une perturbation possible dans l'émission des raies des éléments principaux, d'autre part en conduisant à trouver un taux d'argent trop élevé, lorsqu'on compare une raie Ag à une raie Cu, ce dernier n'étant plus le seul constituant en dehors de Ag.

Néanmoins, si les résultats ne sont pas très précis, il semble qu'ils puissent permettre de donner aux historiens et numismates un ordre de grandeur du taux de l'argent contenu dans les pièces, sans qu'il y ait dommage pour celles-ci.

G R A P H I Q U E S

GRAPHIQUE I -

Courbes $D = f(\log t)$ des raies Cu 2544,80 et Ag 2756,51, pour deux spectres enregistrés sur une même plaque.

GRAPHIQUE II -

Courbe 2 : $\Delta \xi$ en fonction de $\log C_{Ag}$

Courbe 3 : $\Delta \xi$ en fonction de $\log C_{Ag}/C_{Cu}$

GRAPHIQUE III -

Courbe 4 : $\Delta \xi$ en fonction de $\log C_{Ag}$

Courbe 5 : $\Delta \xi$ en fonction de $\log C_{Ag}/C_{Cu}$

GRAPHIQUE IV -

$\Delta \xi$ en fonction de X , concentration de l'argent évaluée en atomes d'argent pour 100 atomes du mélange argent-cuivre.

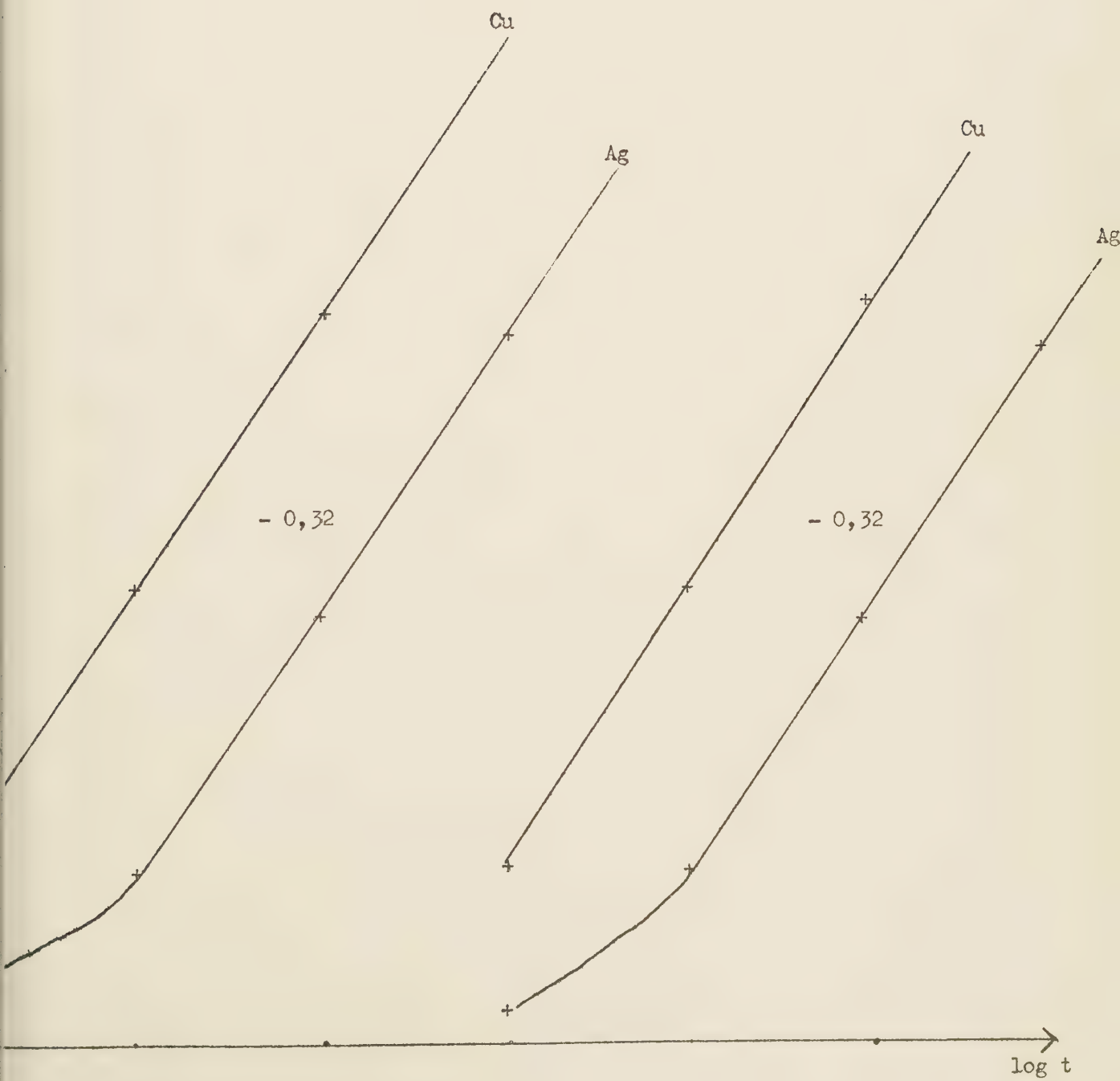
GRAPHIQUE V -

$\Delta \xi$ en fonction de $\log \frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$

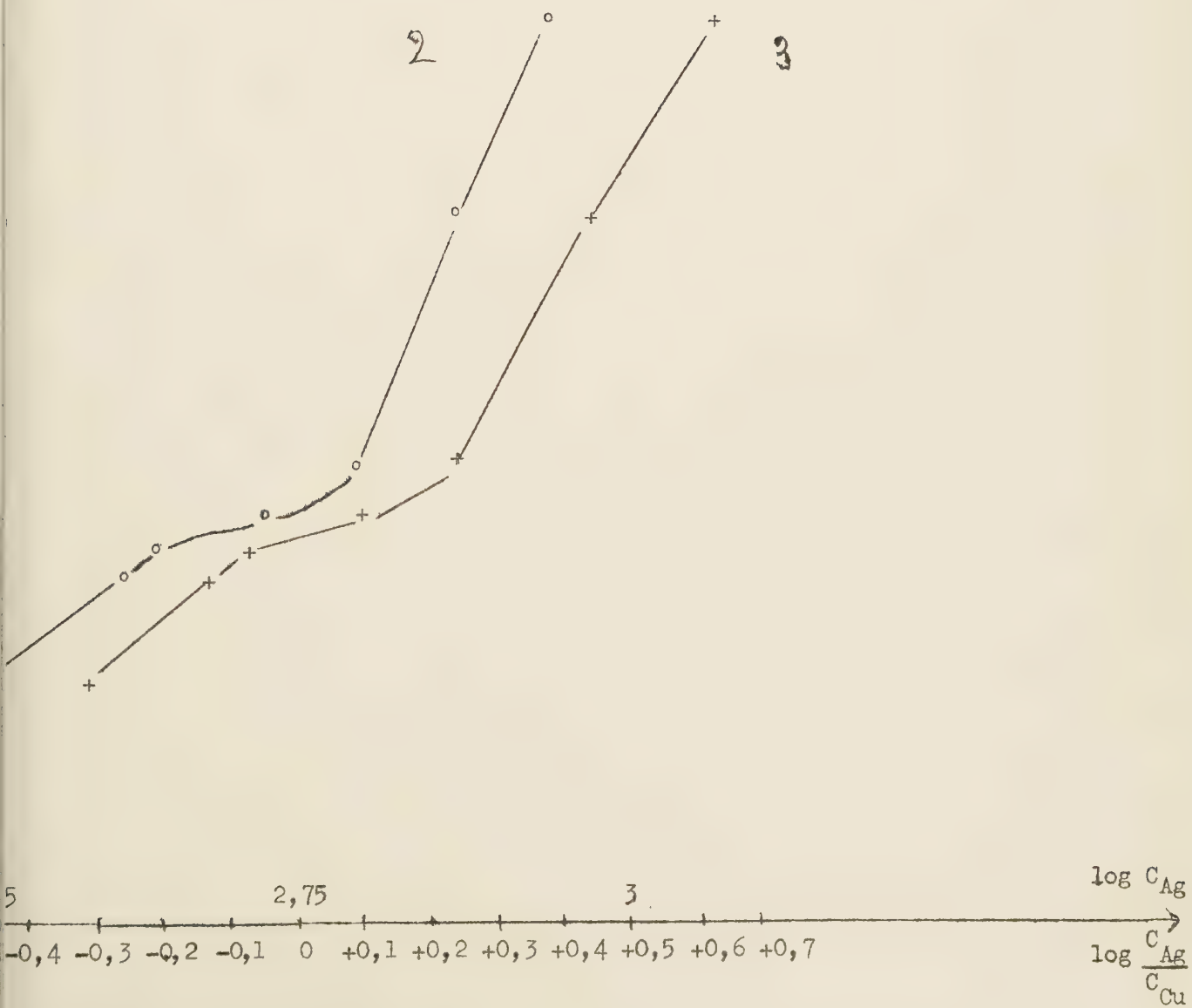
$\frac{N_{Ag}}{N_{Cu}}$ est le rapport du nombre d'atomes en présence.

I

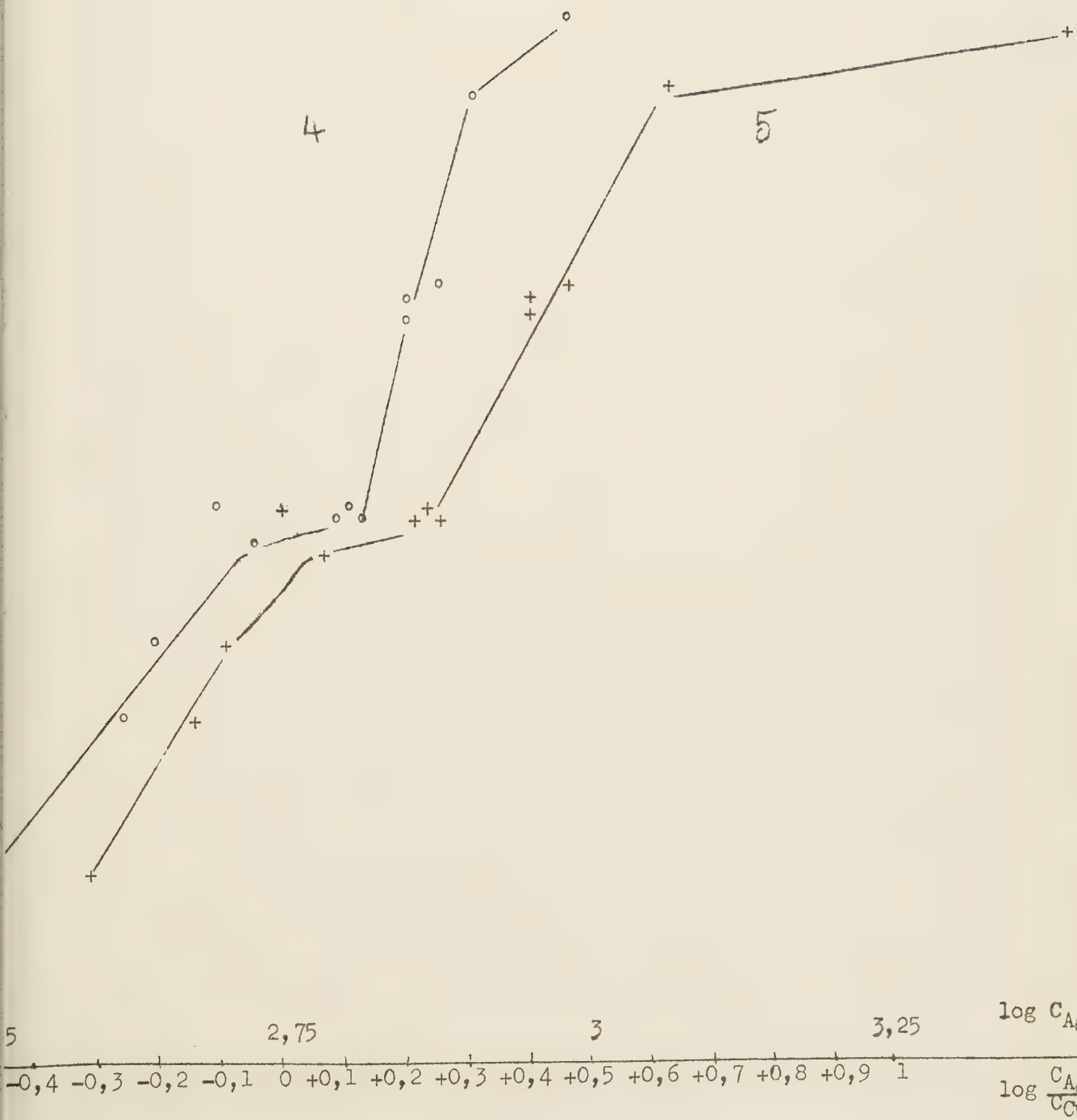
og t)



III



III

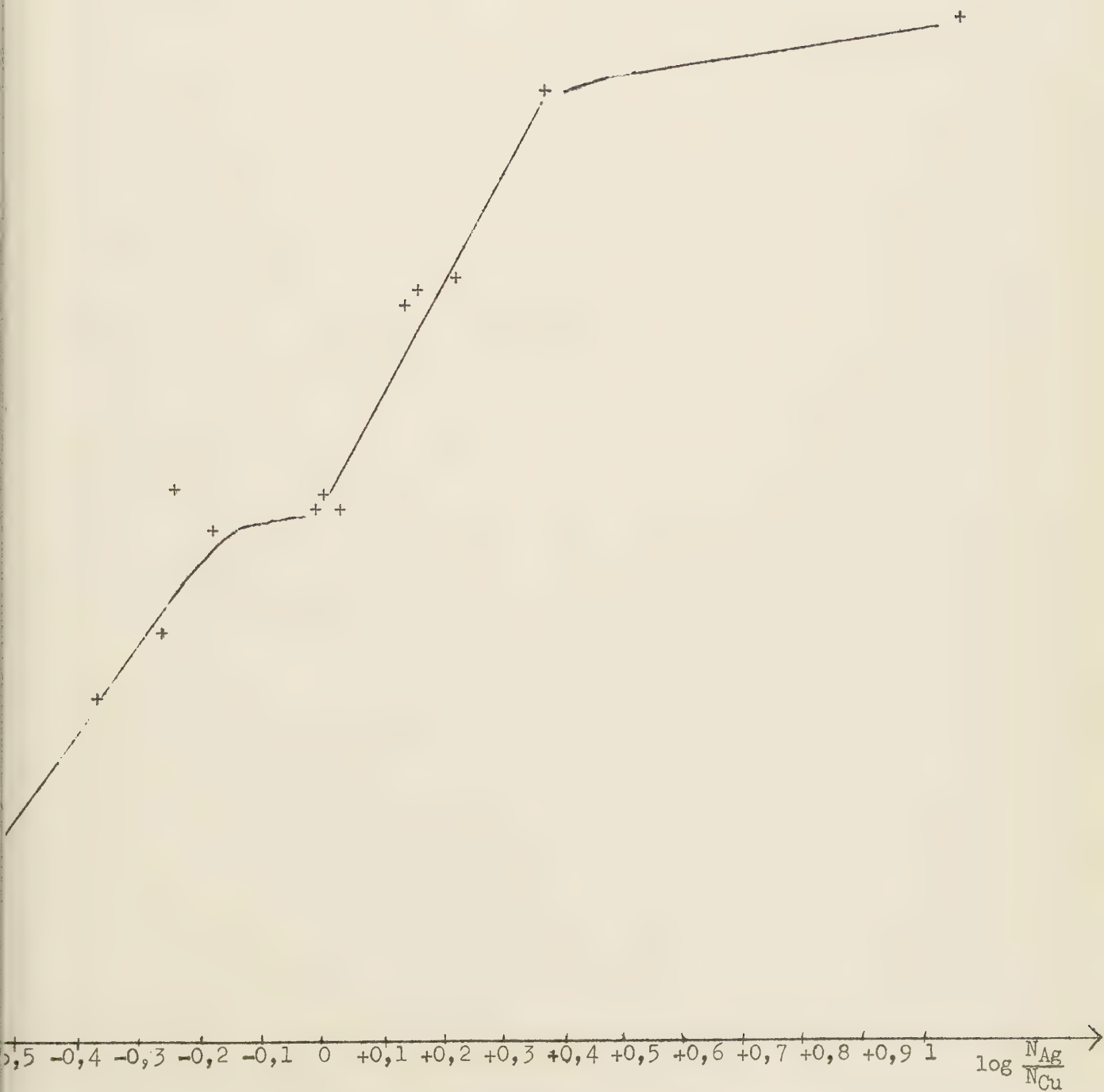


IV



Nbre d'atomes d'Ag
pour 100 atomes de
l'alliage.

V



B I B L I O G R A P H I E

1. R. RICARD et G. PARISOT -

Groupement pour l'avancement des Méthodes d'analyse spectrographique des Produits métallurgiques.

XVIIe Congrès 1953, p. 171-172.

2. P. MICHEL -

La spectroscopie d'émission.

P. 110.

3. J.H. WEBB -

The journal of the optical Society of America.

A. 23, p. 69-157 (1933).

4. G.R. HARRISON -

Wavelength Tables.

5. G. HARRISON - R. LORD and J. LOOFBOUROW -

Practical Spectroscopy.

6. H.A. BLAIR -

Physical review.

36 - 1930 - p. 173.

7. R. BRECKPOT -

Spectrochimica Acta.

1941 - p. 139.

8. F. MALAMAND -

La Recherche aéronautique.

N° 32, p. 51-58.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Application de la mécanique ondulatoire à l'atome d'Hydrogène

Vu :

Les Membres du Jury,

M. DEJARDIN
M. AUMERAS
M. JANIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. DOUIN.

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 1er Avril 1954

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

André ALLIX.

